

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110168

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-302669

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 02.10.2000

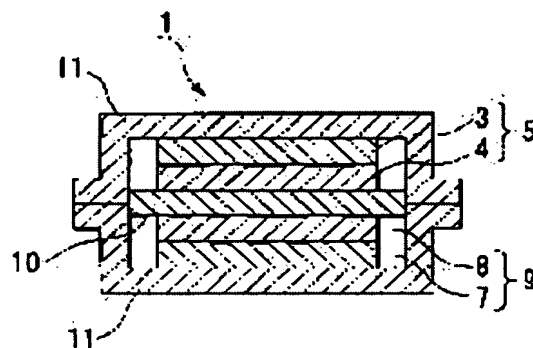
(72)Inventor : SAKAUCHI YUTAKA
NAKAHARA KENTARO
MORIOKA YUKIKO
IWASA SHIGEYUKI
SATO MASA HARU

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new battery which is high in energy density and excellent in stability and safety.

SOLUTION: The battery 1 is provided with a separator 10 including a positive electrode 9, a negative electrode 5 and an electrolyte. At least a positive electrode active material or a negative electrode active material contains a boron radical compound or a sulfur radical compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3687513

[Date of registration] 17.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓
特開2002-110168
(P2002-110168A)

(43)公開日 平成14年4月12日(2002.4.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/60		H 0 1 M 4/60	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
10/40		10/40	B
			Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願2000-302669(P2000-302669)

(22)出願日 平成12年10月2日(2000.10.2)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 坂内 裕

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男 (外3名)

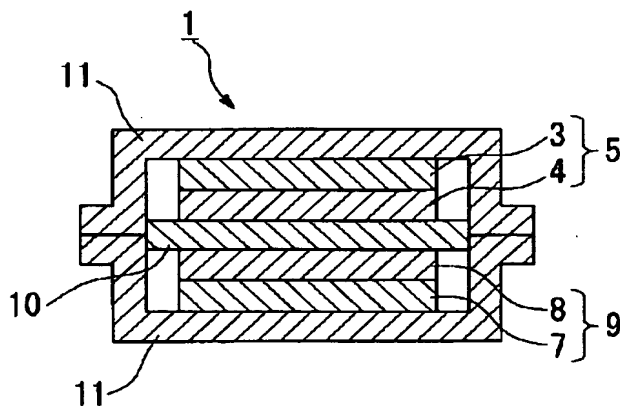
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電 池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れた新規な電池を提供する。

【解決手段】 正極9、負極5および電解質を含むセパレータ10を備えた電池1において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、ホウ素ラジカル化合物または硫黄ラジカル化合物を含有する電池1。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、ホウ素ラジカル化合物を含有することを特徴とする電池。

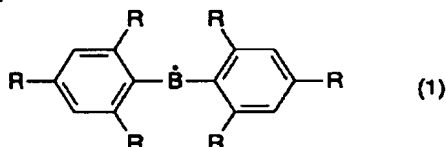
【請求項2】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする電池。

【請求項3】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする電池。

【請求項4】 ホウ素ラジカル化合物が、芳香族基またはアルキル基と結合したホウ素原子上にラジカルを有するものであることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の電池。

【請求項5】 ホウ素ラジカル化合物が、下記式(1)で示されるものであることを特徴とする請求項1ないし4いずれか一項に記載の電池。

【化1】



(式中、Rは、それぞれ独立に水素、または置換若しくは無置換の炭化水素基である。)

【請求項6】 ホウ素ラジカル化合物が、ジメシチルホウ素ラジカルであることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の電池。

【請求項7】 ホウ素ラジカル化合物のスピン濃度が、 10^{21} spins/g以上であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか一項に記載の電池。

【請求項8】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、硫黄ラジカル化合物を含有することを特徴とする電池。

【請求項9】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする電池。

【請求項10】 正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする電池。

【請求項11】 硫黄ラジカル化合物が、芳香族基と結合した硫黄原子上にラジカルを有するものであることを特徴とする請求項8ないし10いずれか一項に記載の電池。

【請求項12】 硫黄ラジカル化合物が、チアントレン誘導体の硫黄原子上にラジカルを有するものであることを特徴とする請求項8ないし10いずれか一項に記載の電池。

【請求項13】 硫黄ラジカル化合物のスピン濃度が、 10^{21} spins/g以上であることを特徴とする請求項8ないし12いずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、特に活物質の主たる成分としてラジカル化合物を用いることにより、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ノート型パソコン、携帯電話等の携帯型情報端末の急速な市場拡大に伴い、電池の小型、大容量への要求が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体として、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した電池が開発されている。中でもリチウムイオン電池は安定性に優れたエネルギー密度の高い電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン電池は、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素を用いたものであり、これら活物質へのリチウムイオンの吸蔵および放出を利用して充放電を行っている。

【0003】しかしながら、リチウムイオン電池は、正極に比重の大きな遷移金属酸化物を用いるため、正極の重量エネルギー密度は 150mAh/g 程度であり、その密度は充分とは言えず、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みがなされてきた。例えば、米国特許第4,833,048号および日本国特許第2715778号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極活物質として用いた電池が開示されている。この電池はジスルフィド結合の生成および解離に伴う電気化学的酸化還元反応を充放電に利用したものであり、硫黄や炭素のような比重の小さな元素を主成分とする正極構成であるため、高エネルギー密度電池という点において一定の効果を奏している。しかしながら、解離した結合が再度結合する効率が小さく、安定性も不十分である。

【0004】有機化合物を電極活物質として用いた電池として、導電性高分子化合物を用いた電池が提案されている。これは導電性高分子化合物に対する電解質イオンのドーブおよび脱ドーブ反応を原理とした電池である。ここで述べるドーブ反応とは、導電性高分子化合物の酸化または還元によって生ずる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを、対イオンによって安定化させる反応のことであり、脱ドーブ反応とは、その逆反応に相当し、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化

3

学的に酸化または還元する反応のことを示している。

【0005】米国特許第4,442,187号には、導電性高分子化合物を正極または負極活物質として用いた電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素のような比重の小さな元素のみから構成されており、大容量電池として開発が期待された。しかしながら、導電性高分子化合物には、酸化還元によって生じるエキシトンが π 電子共役系の広い範囲にわたって非局在化し、それらが相互作用するという性質がある。これは発生するエキシトンの濃度に限界をもたらす、電池容量を制限する。このため、導電性高分子化合物を電極材料として用いた電池は、軽量化という点において一定の効果を奏しているが、大容量という点からは不十分である。以上述べてきたように、大容量電池実現のために、遷移金属酸化物を用いない電池が提案されている。しかし、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れた電池は未だ得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】正極に遷移金属酸化物を用いるリチウムイオン電池は、元素の比重が大きいため、現状を上回る大容量電池の製造は原理的に困難である。このため、遷移金属酸化物を利用しない電池の提案がなされているが、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れた電池は未だ得られていない。

【0007】よって本発明の目的は、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れた新規な電池を提供することにある。

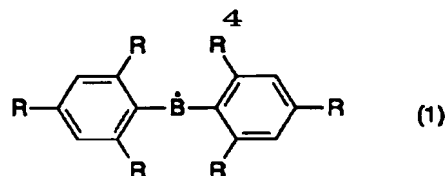
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、ホウ素ラジカル化合物を含有することを特徴とする。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする。

【0009】また、ホウ素ラジカル化合物は、芳香族基またはアルキル基と結合したホウ素原子上にラジカルを有するものであることが望ましい。また、ホウ素ラジカル化合物は、下記式(1)で示されるものであることが望ましい。

【0010】

【化2】



【0011】(式中、Rは、それぞれ独立に水素、または置換若しくは無置換の炭化水素基である。)

また、ホウ素ラジカル化合物は、ジメチルホウ素ラジカルであることが望ましい。また、ホウ素ラジカル化合物のスピン濃度は、 10^{21} spins/g以上であることが望ましい。

【0012】また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、硫黄ラジカル化合物を含有することを特徴とする。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有することを特徴とする。

【0013】また、硫黄ラジカル化合物は、芳香族基と結合した硫黄原子上にラジカルを有するものであることが望ましい。また、硫黄ラジカル化合物は、チアントレン誘導体の硫黄原子上にラジカルを有するものであることが望ましい。また、硫黄ラジカル化合物のスピン濃度は、 10^{21} spins/g以上であることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の電池の一例を示す正面図であり、図2は、図1の断面図である。この電池1は負極端子2が接続された負極集電体3および負極層4からなる負極5と、正極端子6が接続された正極集電体7および正極層8からなる正極9とを、電解質を含むセパレータ10を介して重ね合わせて積層体とし、この積層体を、負極端子と正極端子とが外部に露出した状態でラミネートフィルムからなる外装材11によって封止したものである。そして、負極5および正極9の少なくとも一方に、電極活物質の主たる成分として、ラジカル化合物が含まれている。

【0015】本発明の電池は、電極活物質の主たる成分としてラジカル化合物、特にホウ素ラジカル化合物または硫黄ラジカル化合物を用いることを特徴とする。また、一般的に電極活物質は、出発状態と、電極反応によって酸化または還元された状態との二つの状態を取るが、本発明の電池においては、電極活物質が出発状態、および酸化または還元された状態のいずれかの状態で、ラジカル化合物を含んでいることを特徴としている。本発明の電池の充放電メカニズムとしては、電極活物質中

のラジカルが電極反応によってラジカルの状態とイオンの状態に可逆的に変化して電荷を蓄積するものが考えられるが、詳細は明らかではない。

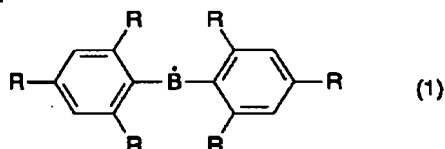
【0016】ホウ素ラジカル化合物とは、不対電子を有するホウ素原子を含む化合物であり、硫黄ラジカル化合物とは、不対電子を有する硫黄原子を含む化合物である。一般的にラジカルは反応性に富んだ化学種であり、周囲の物質との相互作用によって、ある程度の寿命をもって消失するものが多いが、共鳴効果や立体障害、溶媒和の状態によっては安定なものとなる。これら安定なラジカル化合物では、電子スピン共鳴分析で測定されたスピン濃度が長時間にわたって、 10^{19} から 10^{23} spins/g の範囲内にあるものもある。

【0017】統計力学的に見れば、室温ではどのような化学物質でもラジカル状態の原子種が存在すると考えられる。一般にラジカル濃度は電子スピン共鳴スペクトルで測定される。本発明のラジカル化合物のスピン濃度は特に限定されないが、通常、非ラジカル化合物でも 10^{16} spins/g 程度のスピン濃度を示すことを考慮すると、平衡状態におけるスピン濃度が 10^{19} spins/g 以上であり、通常は 10^{21} spins/g 以上である。容量の点からもスピン濃度が 10^{21} spins/g 以上に保たれていることが好ましい。また、電池の安定性の面から安定ラジカル化合物であることが好ましい。ここで、安定ラジカル化合物とは、ラジカルの寿命が長い化合物のことである。

【0018】本発明に用いるホウ素ラジカル化合物としては、分子構造においてホウ素原子上にラジカルを有するものであれば特に限定されないが、ラジカルの安定性の面から芳香族基、またはアルキル基と結合したホウ素原子上にラジカルを有する化合物であることが好ましく、特に下記式(1)で示される構造を有する化合物であることが好ましい。さらに下記式(2)で示されるジメチルホウ素ラジカルであることが好ましい。

【0019】

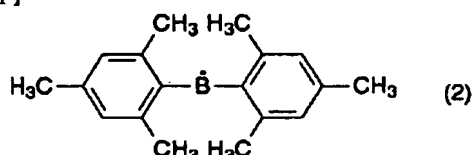
【化3】



【0020】(式中、Rは、それぞれ独立に水素または置換若しくは無置換の炭化水素基である。)

【0021】

【化4】



【0022】本発明に用いる硫黄ラジカル化合物としては、分子構造において硫黄原子上にラジカルを有するものであれば特に限定されないが、ラジカルの安定性の面から芳香族基と結合した硫黄原子上、またはチアントレン誘導体の硫黄原子上にラジカルを有する化合物であることが好ましい。なお、S-Sなるジスルフィド結合の電極反応による開裂、再結合に伴って生成される硫黄ラジカル化合物は、硫黄原子の拡散によるサイクル特性の低下を生ずるため、電池の安定性の面から好ましくなく、本発明の硫黄ラジカル化合物には含まない。

【0023】本発明の電池において、電極活物質の主たる成分であるラジカル化合物は、固体状態、または溶液に溶解した状態でも動作の点からは特に限定されないが、固体状態で用いる場合には、電解液への溶解による電池容量の低下を抑制するため、電解液に対して不溶性、または低溶解性であることが好ましい。また、本発明におけるラジカル化合物の分子量は、特に限定されない。本発明におけるラジカル化合物は、単独、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。さらに、他の活物質と組み合わせる用いてもよい。

【0024】本発明の電池は、正極活物質または負極活物質の少なくとも一方に、ラジカル化合物が主たる成分として含有されていることを特徴とし、ラジカル化合物をどちらか一方に用いた場合には、もう一方の電極活物質として従来公知のものが利用できる。例えば、負極活物質の主たる成分としてラジカル化合物を用いる場合には、正極活物質として、遷移金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、または導電性高分子化合物等が用いられる。遷移金属酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウム、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等が挙げられる。ジスルフィド化合物としては、例えば、ジチオグリコール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等が挙げられる。導電性高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。本発明ではこれらの正極活物質材料を単独、または組み合わせる用いることもできる。また、従来公知の活物質とラジカル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0025】一方、正極活物質の主たる成分としてラジカル化合物を用いる場合には、負極活物質として、グラファイトや非晶質カーボンのようなリチウムイオンの吸蔵および放出が可能な炭素材料、リチウム金属やリチウム合金のような金属材料、導電性高分子化合物のような有機化合物等が用いられる。これらの形状としては特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状、バルク状、繊維状、フレーク状、粉末を固めたもの等であって

【0026】このように、本発明の電池においては、正極または負極における電極反応にラジカル化合物が直接寄与することを特徴とするため、電極活物質の主たる成分としてラジカル化合物を、正極または負極のいずれにも用いることができる。ただし、エネルギー密度の観点から、特に正極活物質の主たる成分としてラジカル化合物を用いることが好ましい。さらに安定性の観点から、正極における放電時の電極反応が、ラジカル化合物を反応物とする電極反応であることが特に好ましい。しかも、この反応の生成物が後述の電解質塩のカチオンとの結合を形成する反応であれば、さらなる安定性の向上が期待される。本発明ではこれら電解質塩のカチオンは特に限定されないが、容量の点から特にリチウムイオンが好ましい。

【0027】本発明の電池においては、ラジカル化合物を含む電極層を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材やイオン伝導補助材を混合させることもできる。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、またはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子化合物が挙げられ、イオン伝導補助材としては、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等が挙げられる。

【0028】本発明の電池においては、電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0029】本発明の電池においては、電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を助ける触媒を用いることもできる。触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子化合物、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、金属イオン錯体等が挙げられる。

【0030】本発明の電池においては、電極集電体として、ニッケル、アルミニウム、銅、銀、金、アルミニウム合金、ステンレス等の金属や炭素材等を用いることができる。これらの形状は特に限定されず、箔、平板、メッシュ状等を用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。また、上記の正極および負極の接触を防止するため、多孔質フィルムからなるセパレータや不織布を用いることもできる。

【0031】本発明における電解質は、電極間の荷電担体輸送を担うものであり、一般的に室温で 10^{-5} から

0^{-1} S/cmのイオン伝導性を有している。本発明における電解質としては、例えば、電解質塩を溶媒に溶解した電解液を利用することができる。本発明における電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等のリチウム塩のような金属塩を用いることができる。また、溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。また、これらの溶媒を単独または2種類以上混合して用いることもできる。

【0032】さらに、本発明における電解質として、高分子電解質を用いることもできる。高分子電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系高分子化合物、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系高分子化合物、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、またはこれらのアクリレート体やメタクリレート体の高分子化合物等が挙げられる。これら高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子のみを用いてもよい。

【0033】本発明の電池の外装材、およびその形状は特に限定されず、従来公知のものが用いられる。外装材としては、例えば、金属ケース、樹脂ケース、またはアルミニウム箔等の金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等が挙げられる。また、形状としては、例えば、円筒型、角型、コイン型、またはシート型等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】本発明の電池の製造方法は、特に限定されず、材料に応じて様々な方法を用いることができる。例えば、電極層構成材料と溶媒とを混合し、スラリー状にしたものを電極集電体上に塗布して電極を形成後、対極、セパレータを挟んで積層、または巻回して外装材で

10

20

30

40

50

包み、電解液を注入して封止するといった方法が挙げられる。電池を製造する際には、ラジカル化合物そのものを用いて電池を製造する場合と、電池反応によってラジカル化合物に変化する化合物を用いて電池を製造する場合とがある。このような電池反応によってラジカル化合物に変化する化合物の例としては、ラジカル化合物を還元したアニオンのリチウム塩やナトリウム塩等が挙げられる。本発明においては、このように電池反応の結果ラジカル化合物に変化する化合物を用いて電池を製造することもできる。

【0035】本発明において、電極からの端子の取り出し方法、外装方法等のその他の製造条件は、従来公知の方法の条件を用いることができる。本発明では、電極の積層方法は特に限定されず、正極および負極が対向するように重ね合わせたものを多層積層する方法、重ね合わせたものを巻回す方法等が利用できる。

【0036】本発明は、ラジカル化合物、特にホウ素ラジカル化合物、または硫黄ラジカル化合物が電極活物質の主たる成分として利用できることを見出したものであり、ラジカル化合物が炭素や水素、または酸素等の質量の小さい元素のみから構成される場合には、質量当たりのエネルギー密度の高い電池を得ることができる。さらに、本発明の電池はラジカル部位のみが反応に寄与するため、サイクル特性が活物質の拡散に依存せず、安定性に優れる。また、ラジカル化合物では電極活物質として反応する不対電子がラジカル原子に局在化して存在するため、反応部位であるラジカル濃度を増大させることができ、エネルギー密度の高い電池となる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内にて、ジメシチルホウ素ラジカルを含むジメトキシエタン溶液と導電補助材としてグラファイト粉末とをジメシチルホウ素ラジカルとグラファイト粉末の混合比（重量比）が2：1となるように混合し、全体を均一とした後、予め電極端子を接続したアルミニウム箔上に混合液を塗布し、ジメトキシエタンを乾燥により除去し、電極を形成した。

【0038】次にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をテトラヒドロフランに溶解させた後、この溶液とLiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒とを、該混合溶媒とフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体との混合比（重量比）が2：1となるように、混合し、全体を均一とした後、ガラス板上に混合液を塗布し、テトラヒドロフランを乾燥により除去し、高分子電解質層を形成した。次にホウ素ラジカルを含む電極、高分子電解質層、及び予め電極端子を接続したリチ

ウム貼り合わせ銅箔を各々所定の形状に切り出し、ホウ素ラジカルを含む電極層とリチウムが高分子電解質層を介して対向するように積層した後、ラミネートフィルムを外装材として封止を行い、電池を作製した。

【0039】以上のように作製した電池は、ホウ素ラジカルを含む電極が正極、リチウム貼り合わせ銅箔が負極となり、0.1mA/cm²の電流密度にて放電、充電を繰り返したところ、10サイクルまで充放電可能な電池として動作することを確認した。また、本電池に用いるジメシチルホウ素ラジカルを含むジメトキシエタン溶液の電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は10²¹ spins/g以上であることを確認した。

【0040】（実施例2）アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内にて、p-ビス（メチルチオ）ベンゼンラジカルを含むアセトニトリル溶液と導電補助材としてグラファイト粉末とをp-ビス（メチルチオ）ベンゼンラジカルとグラファイト粉末の混合比（重量比）が2：1となるように混合し、全体を均一とした後、予め電極端子を接続したアルミニウム箔上に混合液を塗布し、アセトニトリルを乾燥により除去し、電極を形成した。

【0041】次にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をテトラヒドロフランに溶解させた後、この溶液とLiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒とを、該混合溶媒とフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体との混合比（重量比）が2：1となるように、混合し、全体を均一とした後、ガラス板上に混合液を塗布し、テトラヒドロフランを乾燥により除去し、高分子電解質層を形成した。次に硫黄ラジカルを含む電極、高分子電解質層、及び予め電極端子を接続したリチウム貼り合わせ銅箔を各々所定の形状に切り出し、硫黄ラジカルを含む電極層とリチウムが高分子電解質層を介して対向するように積層した後、ラミネートフィルムを外装材として封止を行い、電池を作製した。

【0042】以上のように作製した電池は、硫黄ラジカルを含む電極が正極、リチウム貼り合わせ銅箔が負極となり、0.1mA/cm²の電流密度にて放電、充電を繰り返したところ、10サイクルまで充放電可能な電池として動作することを確認した。また、本電池に用いるp-ビス（メチルチオ）ベンゼンラジカルを含む濃硫酸溶液の電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は10²¹ spins/g以上であることを確認した。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、ホウ素ラジカル化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。また、本発明の電池

は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態でホウ素ラジカルとなる化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。

【0044】また、ホウ素ラジカル化合物が、芳香族基またはアルキル基と結合したホウ素原子上にラジカルを有するものであれば、電池の安定性がさらに向上する。また、ホウ素ラジカル化合物が、上記式(1)で示されるものであれば、電池の安定性がさらに向上する。また、ホウ素ラジカル化合物が、ジメシチルホウ素ラジカルであれば、電池の安定性がさらに向上する。また、ホウ素ラジカル化合物のスピンの濃度が、 10^{21} spins/g 以上であれば、得られる電池が高容量となる。

【0045】また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、硫黄ラジカル化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。また、本発明の電池は、正極、負極および

電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、酸化状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。また、本発明の電池は、正極、負極および電解質を備えた電池において、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方が、還元状態で硫黄ラジカルとなる化合物を含有するので、エネルギー密度が高く、かつ安定性および安全性に優れる。

【0046】また、硫黄ラジカル化合物が、芳香族基と結合した硫黄原子上にラジカルを有するものであれば、電池の安定性がさらに向上する。また、硫黄ラジカル化合物が、チアントレン誘導体の硫黄原子上にラジカルを有するものであれば、電池の安定性がさらに向上する。また、硫黄ラジカル化合物のスピンの濃度が、 10^{21} spins/g 以上であれば、得られる電池が高容量となる。

【図面の簡単な説明】

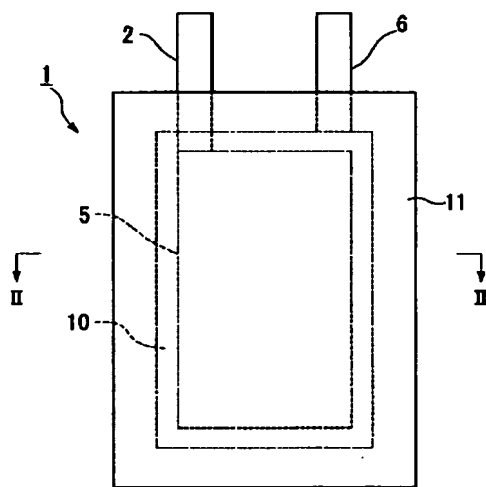
【図1】 本発明の電池の構成の一例を示す正面図である。

【図2】 図1のII-II断面図である。

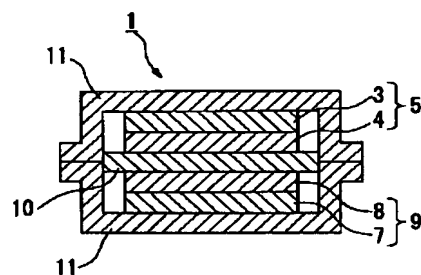
【符号の説明】

1…電池、5…負極、9…正極、10…電解質を含むセパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 佐藤 正春
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AK15 AL06
AL07 AL08 AL12 AL15 AM00
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ04 HJ02
5H050 AA08 AA15 CA07 CA19 CB07
CB08 CB09 CB12 CB19 DA13
EA23 EA24 EA28 HA02